

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

В.В. Горбатов, Э.Я. Морозова, Ю.В. Рудая, Р.И. Лукашов

### ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ В ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ СРЕДАХ

Витебский государственный медицинский университет

*В работе проведено исследование термораспада элементоорганических пероксидов (ЭОП) подгруппы кремния, инициирующих радикальные реакции полимеризации непредельных соединений в полимеризующихся средах, изучены кинетические параметры, а также механизм данного процесса. Установлено, что полимеризующиеся мономеры ускоряют термическое разложение кремний-, германий- и оловоорганических пероксидов, при этом начальной стадией данного процесса является образование донорно-акцепторного комплекса пероксид – мономер. В завершающей части данной работы показано увеличение скорости и степени полимеризации стирола и бутилметакрилата в присутствии ЭОП подгруппы кремния.*

#### ВВЕДЕНИЕ

В медицинской практике всё более широкое применение находят различные элементоорганические полимерные материалы, которые, благодаря индифферентности, являются очень перспективными [1].

Для производства полимеров чаще всего используются пероксидные инициаторы. Самыми перспективными из них являются ЭОП подгруппы кремния, которые, по сравнению с органическими пероксидами (пероксиды третичного бутила и бензоила), являются более безопасными в работе, термостойки, нелетучи и действуют в более широком температурном диапазоне. Электронодонорные добавки (амины, карбаматы, эфиры и др.) ускоряют термораспад ЭОП [2], изменяя тем самым скорость инициирования радикальных процессов, что позволяет варьировать условия проведения процесса полимеризации и получать полимерные материалы с различными физико-химическими свойствами. Однако подбор инициирующих систем невозможен без знания закономерностей термораспада ЭОП в среде виниловых и акриловых мономеров, полимеризацию которых они инициируют.

Целью настоящей работы является исследование кинетики и механизма термического разложения кремний-, германий- и оловоорганических пероксидов в полимеризующихся средах, выяснение влияния природы мономера на термическую устойчивость пероксидов.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе было исследовано термическое разложение несимметричных ЭОП подгруппы кремния (таблица 1) с различными радикалами и разными гетероатомами в молекуле пероксидного соединения.

Пероксиды получали и очищали по известной методике [3]. Данные пероксиды представляют собой бесцветные жидкости, устойчивые при обычных условиях в течение длительного времени. Содержание основного вещества в них составляло не менее 99,8%.

В качестве полимеризующихся сред использовались виниловые и акриловые мономеры (таблица 2), обладающие различными электронодонорными свойствами.

Для сравнения в качестве растворителя использовали н-нонан. Мономеры и н-нонан очищали по методике [4].

Таблица 1 – Исследованные элементоорганические пероксиды

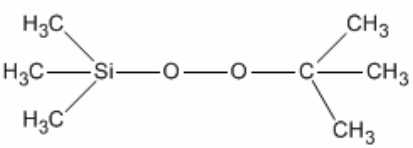
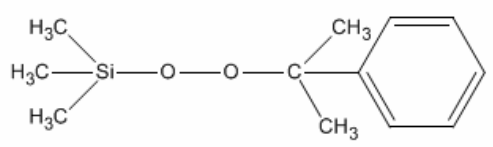
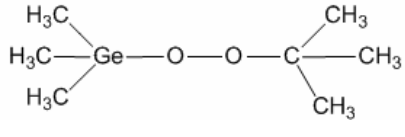
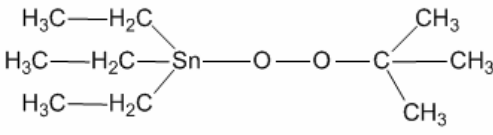
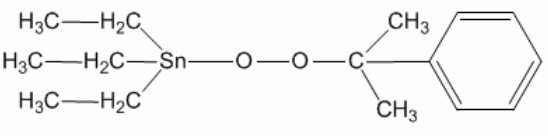
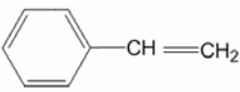
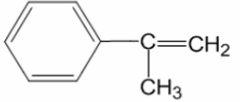
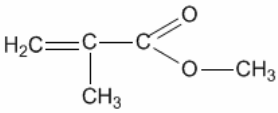
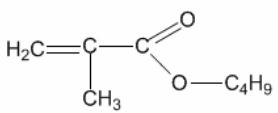
Вещество	Структурная формула
1. Триметил(трет.-бутилперокси) кремния (I)	
2. Триметил(кумилперокси) кремния (II)	
3. Триметил(трет.-бутилперокси) германия (III)	
4. Триэтил(трет.-бутилперокси) олова (IV)	
5. Триэтил(кумилперокси) олова (V)	

Таблица 2 – Исследованные мономеры

Вещество	Структурная формула
1. Стирол	
2. α-метилстирол	
3. Метилметакрилат (ММА)	
4. Бутилметакрилат (БМА)	

Кинетические измерения проводили ампульным методом [5] по изменению содержания пероксида в реакционной смеси. Готовили в среде мономера раствор данного пероксида определённой концентрации (от 0,02 моль/л до 0,2 моль/л). Раствор разливали в ампулы, которые запаивали с помощью газовой горелки. Запаиваемые ампулы (6 – 9 штук) помещали в термостат. Через определённые промежутки времени вынимали по одной ампуле и анализировали на содержание пероксида по иодометрической методике [5].

Основные продукты термораспада пероксидов анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе с детектором по теплопроводности. Газ-носитель – гелий. Температуру колонок варьировали от 50<sup>0</sup> до 200<sup>0</sup>С в зависимости от анализируемого вещества.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Кинетические исследования термораспада пероксидов (I – V)

Нами установлено, что термическое разложение всех пероксидов (I – V) во всех исследованных мономерах описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка до глубины превращения пероксидов 60 – 80% в зависимости от природы пероксида и мономера. Температурная зависимость константы скорости термического разложения пероксидов подчиняется уравнению Аррениуса:  $k=k_0 \cdot e^{-E/RT}$ .

В таблице 3 приведены кинетические параметры термораспада пероксидов (I – V) в полимеризующихся средах; для сравнения приведены также кинетические параметры в инертном н-нонане.

Таблица 3 – Кинетические параметры термораспада элементоорганических пероксидов подгруппы кремния ( $c_0=0,02$  моль/л) в полимеризующихся средах

Пероксид	Среда	T <sup>0</sup> , C	k · 10 <sup>5</sup> , c <sup>-1</sup>	E, кДж/моль	lg k <sub>0</sub>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	н-нонан	180	1,6	173	15,2
	стирол	180	2,4	168	14,8
	α-метилстирол	180	2,5	167	14,7
	ММА	180	10,8	110	8,7
	БМА	180	12,5	94	7,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	н-нонан	180	2,4	175	15,6
	стирол	180	4,3	165	14,7
	α-метилстирол	180	4,5	164	14,6
	ММА	180	19,6	92	6,3
	БМА	180	21,7	88	5,5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> GeOOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	н-нонан	180	4,7	166	14,8
	стирол	180	8,4	155	13,8
	α-метилстирол	180	8,7	153	13,6
	ММА	180	37,6	88	5,7
	БМА	180	42,7	83	4,9
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnOOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	н-нонан	140	1,0	151	14,1
	стирол	140	3,6	133	12,4
	α-метилстирол	140	4,2	128	11,8
	ММА	140	36,2	77	6,3
	БМА	140	41,1	72	5,7
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnOOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	н-нонан	140	3,7	142	13,6
	стирол	140	14,1	122	11,6
	α-метилстирол	140	15,0	115	10,7
	ММА	140	134,0	68	5,7
	БМА	140	155,1	62	5,0

Из данных таблицы 3 следует, что в полимеризующихся мономере константы скорости термораспада пероксидов (I – V) выше, а энергия активации ниже, чем в инертном растворителе н-нонане, что свидетельствует об ускоряющем действии мономеров на термическое разложение пероксидов. Влияние мономеров на термораспад всех пероксидов увеличивается в следующем ряду: стирол <  $\alpha$ -метилстирол < MMA < БМА. При этом константы скорости и энергии активации термораспада кремнийорганических и германийорганического пероксидов (I – III) в стироле и н-нонане близки. Это объясняется тем, что распад данных пероксидов в полимеризующемся стироле происходит лишь на 5 – 8%, а далее пероксид разлагается в основном в среде полистирола. Константы скорости термораспада оловоорганических пероксидов (IV – V) в полимеризующемся стироле намного больше, чем в н-нонане.

Термораспад всех пероксидов (I – V) в акриловых мономере сопровождается значительным уменьшением энергии активации и снижением температуры термораспада ЭОП по сравнению с н-нонаном на несколько десятков градусов.

Как известно [6], кремнийорганические и оловоорганические пероксиды испытывают индуцированное разложение, то есть кислородсодержащие радикалы, образующиеся при термораспаде пероксидов, ускоряют их разложение. Нами установлено, что мономер подавляет индуцированное разложение пероксидов. Величина этого эффекта зависит от природы пероксида и мономера, а также от содержания мономера в реакционной смеси.

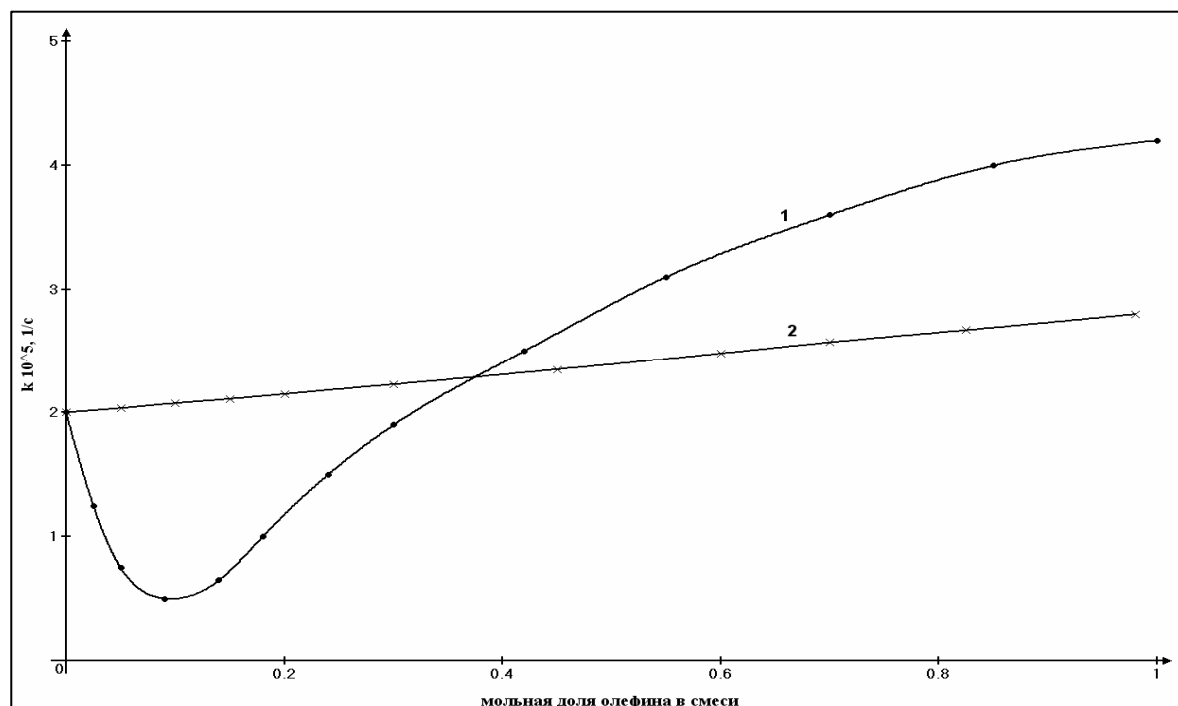


Рис. 1. Термическое разложение  $(C_2H_5)_3SnOOC(CH_3)_3$  (0,1 моль/л) при  $140^\circ C$  в смешанном растворителе н-нонан –  $\alpha$ -метилстирол (1) и н-нонан – гептен-1 (2)

На рис.1 представлена зависимость константы скорости разложения оловоорганического пероксида от состава смешанного растворителя н-нонан –  $\alpha$ -метилстирол и для сравнения н-нонан – гептен-1. Из рис.1 видно, что в смешанном растворителе н-нонан –  $\alpha$ -метилстирол уменьшение константы скорости разложения пероксида (IV) с увеличением содержания  $\alpha$ -метилстирола до 8 мольных процента обусловлено падением до нуля индуцированного разложения оловоорганического пероксида, так как  $\alpha$ -метилстирол выступает в роли ловушки кислородсодержащих радикалов [7], присоединяя их по двойной связи. При дальнейшем увеличении содержания  $\alpha$ -метилстирола константа скорости существенно возрастает. Этот факт объясняется непосредственным взаимодействием пероксида с олефином, который вызывает ускоряющее действие на термораспад пероксида.

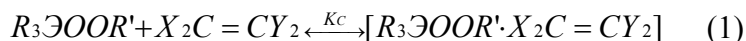
В смешанном растворителе н-нонан – гептен-1 (кривая 2 на рис.1) индуцированное разложение данного пероксида не подавляется даже при переходе к индивидуальному гептену, поэтому имеет место лишь возрастание константы скорости термораспада пероксида при увеличении содержания гептена-1 в реакционной смеси.

Состав продуктов разложения кремнийорганического пероксида (II) в полимеризующихся мономерях (таблица 4) свидетельствует о том, что большая часть пероксида распадается гомолитически с образованием оксирадикалов. Об этом свидетельствует наличие в продуктах термораспада гидроксида триметилкремния  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ , ацетофенона  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$  и диметилфенилкарбинола  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ . Параллельно с гомолитическим разрывом пероксидной связи протекает внутримолекулярная перегруппировка пероксида, связанная с миграцией метильного радикала от кремния к кислороду, при этом выход продукта перегруппировки в полимеризующихся средах уменьшается по сравнению с н-нонаном.

Таблица 4 – Основные продукты термораспада  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$  ( $c_0=0,1$  моль/л) в полимеризующихся средах (в молях на моль разложившегося пероксида).  $T=190^\circ\text{C}$

Продукты Растворитель	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COH}$	Продукт перегруппировки $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$
н-нонан	0,67	0,48	0,19	0,33
стирол	0,12	0,47	0,07	0,26
$\alpha$ -метилстирол	0,10	0,46	0,07	0,25
метилметакрилат	0,10	0,45	0,07	0,22

**Механизм термораспада пероксидов (I – V).** На основании анализа кинетических данных (таблица 3 и рис.1) и состава продуктов термораспада пероксидов (таблица 4) можно предположить, что начальной стадией термического разложения пероксидов (I – V) в полимеризующихся мономерях является равновесная реакция образования комплекса пероксида с мономером:

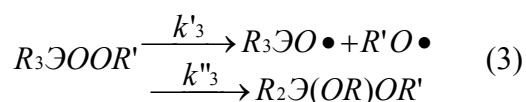


Способность изученных пероксидов к реакции комплексообразования с мономером обусловлена присутствием в молекуле пероксида гетероатома (Si, Ge, Sn) с вакантными d-орбиталями, так как скорость термораспада органического пероксида третичного бутила мало зависит от природы растворителя.

Образование комплекса по реакции 1 облегчает термораспад пероксида по гомолитическому механизму, что приводит к увеличению скорости разложения пероксида по радикальному механизму. Вероятно, элементоорганический оксирадикал  $R_3\text{ЭO}\bullet$  выходит из клетки растворителя вместе с молекулой мономера  $[X_2C = CY_2 \cdot R_3\text{ЭO}\bullet]$ :



Параллельно с разложением пероксида в комплексе по реакции 2 происходит его термораспад вне комплекса по реакции 3:



Экспериментально определяемая константа скорости, приведённая в таблице 3, представляет собой сложную величину и в соответствии с предложенным механизмом термораспада рассчитывается по формуле 4:

$$k = \frac{k_3 + k_2 \cdot K_c \cdot [\text{мономер}]}{1 + K_c \cdot [\text{мономер}]} \quad (4),$$

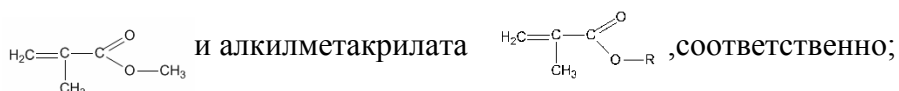
где  $k_2$  и  $k_3$  – константы скорости термораспада пероксида в комплексе с мономером и вне комплекса, соответственно;

$K_c$  – константа равновесия реакции 1, л/моль.

Термическое разложение пероксидов (I – V) в среде акриловых мономеров удовлетворительно описывается уравнением Гаммета:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho \cdot \sigma^*,$$

где  $k_0$  и  $k$  – константы скорости термораспада пероксида в присутствии метилметакрилата



$\sigma^*$  – константа заместителя (радикала R), приведена в справочнике [8];

$\rho$  – константа реакции.

Таблица 5 – Константы скорости термораспада  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOOC}(\text{CH}_3)_3$  ( $c_0=0,02$ моль/л) и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOOC}(\text{CH}_3)_3$  ( $c_0=0,02$ моль/л) в алкилметакрилатах и константы заместителей R в алкилметакрилате

Заместитель R		$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{n-C}_3\text{H}_7$	$\text{n-C}_4\text{H}_9$	изо- $\text{C}_3\text{H}_7$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOOC}(\text{CH}_3)_3$	$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1} (\text{T}=140^\circ\text{C})$	36,2	40,0	40,6	41,1	43,6
	$\lg k/k_0$	0,000	0,043	0,050	0,055	0,081
	$\sigma^*$	0,000	-0,100	-0,115	-0,130	-0,190
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOOC}(\text{CH}_3)_3$	$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1} (\text{T}=180^\circ\text{C})$	10,8	11,6	11,7	11,9	12,4
	$\lg k/k_0$	0,000	0,031	0,035	0,042	0,060
	$\sigma^*$	0,000	-0,100	-0,115	-0,130	-0,190

Для нахождения константы реакции  $\rho$  используем графическую зависимость  $\lg k/k_0$  от  $\sigma^*$  (рис.2). Численное значение  $\rho$  определяется по тангенсу угла наклона прямой и равно минус 0,42 для оловоорганического пероксида и минус 0,32 для кремнийорганического пероксида.

Отрицательное значение константы реакции  $\rho$  показывает, что с возрастанием донорной способности радикала R в алкилметакрилате термораспад пероксидов увеличивается. Кроме того, отрицательное значение  $\rho$  указывает и на то, что в лимитирующей стадии процесса термораспада ЭОП происходит перенос электронной плотности от алкилметакрилата к молекуле пероксида. В результате увеличения электронной плотности на молекуле пероксида пероксидная связь ослабляется и термическая устойчивость пероксида уменьшается, по-

этому пероксид разлагается с более высокой скоростью, чем в инертном н-нонane. Этим и объясняется ускоряющее действие мономеров на термораспад ЭОП подгруппы кремния.

Так как акцепторная способность оловоорганических пероксидов выше, чем кремнийорганических и германийорганических пероксидов [2], мономеры, являясь электронодонорами, оказывают более сильное ускоряющее действие на оловоорганические пероксидные соединения (таблица 3).

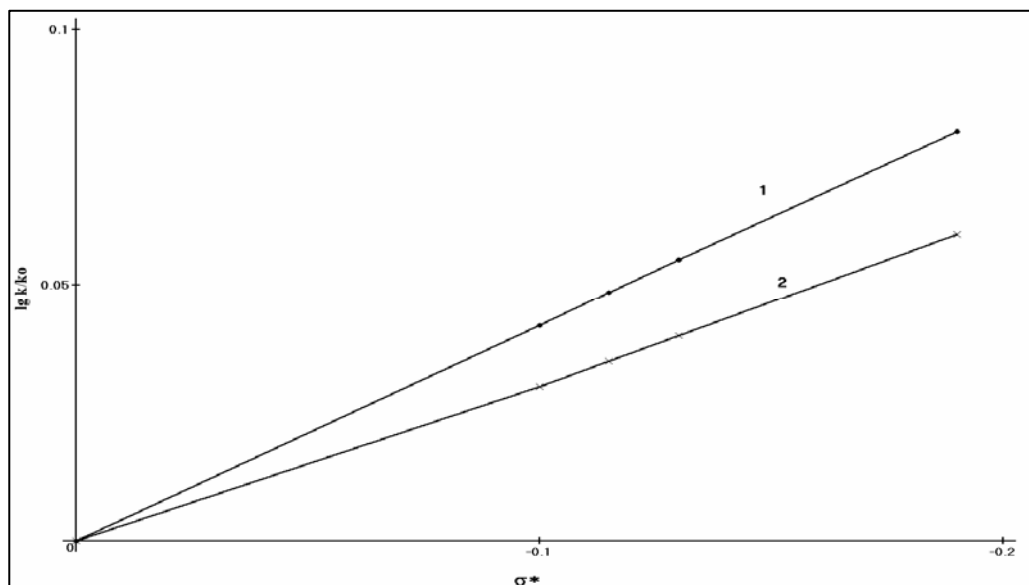


Рис. 2. Зависимость  $\lg k/k_0$  от  $\sigma^*$  – константы заместителя R для термораспада  $(C_2H_5)_3SnOOC(CH_3)_3$  (1) и  $(CH_3)_3SiOOC(CH_3)_3$  (2) в алкилметакрилатах.  $T=140^\circ C$  (1) и  $180^\circ C$  (2)

### Исследование полимеризации стирола и бутилметакрилата в присутствии ЭОП подгруппы кремния

Исследованные ЭОП подгруппы кремния испытаны в качестве инициаторов радикальной полимеризации стирола и бутилметакрилата.

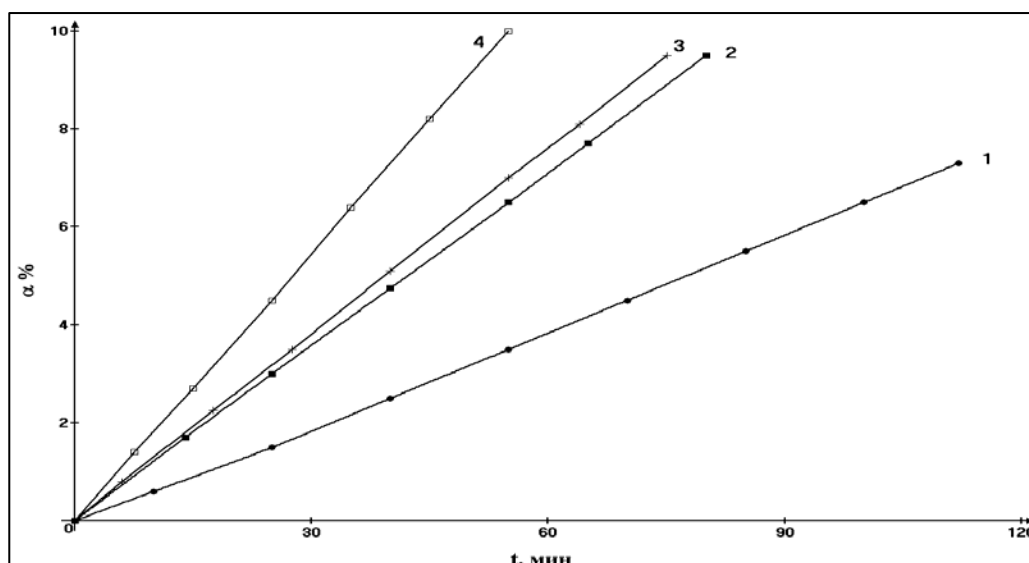


Рис. 3. Термополимеризация бутилметакрилата (1), полимеризация бутилметакрилата в присутствии  $(CH_3)_3SiOOC(CH_3)_3$  (2),  $(CH_3)_3GeOOC(CH_3)_3$  (3) и  $(C_2H_5)_3SnOOC(CH_3)_3$  (4) при  $90^\circ C$ .  $c_0=0,05$  моль/л;  $\alpha$  – степень превращения мономера в полимер

Из полученных данных, представленных на рисунках 3 и 4, следует, что полимеризация бутилметакрилата и стирола в присутствии пероксидов (I, III, IV) происходит с гораздо более высокой скоростью, чем термополимеризация этих мономеров, то есть полимеризация без инициатора. При этом полимеризация стирола в присутствии пероксидов осуществляется практически нацело и содержание остаточного мономера (стирола) в полистироле ничтожно мало (менее 0,005% масс.), а при термополимеризации стирола оно более 6% масс., что сильно ухудшает физико-химические свойства полимера. Можно полагать, что способ получения полистирола в присутствии ЭОП подгруппы кремния будет более эффективным по сравнению с известными методами.

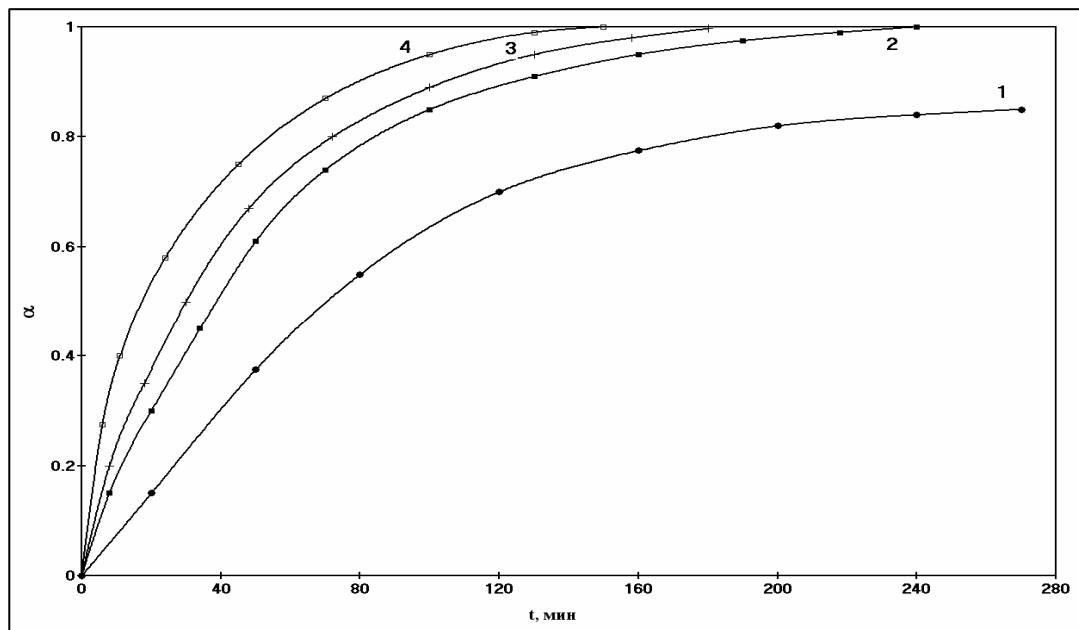


Рис. 4. Термополимеризация стирола (1) и инициированная полимеризация стирола в присутствии  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOOC}(\text{CH}_3)_3$  (2),  $(\text{CH}_3)_3\text{GeOOC}(\text{CH}_3)_3$  (3) и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOOC}(\text{CH}_3)_3$  (4) при  $150^\circ\text{C}$ .  $c_0=0,1$  моль/л;  $\alpha$  – степень превращения стирола в полистирол

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании всего вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Показано, что в полимеризующихся средах происходит ускорение процесса термораспада элементоорганических пероксидов подгруппы кремния.
2. Начальной стадией термического разложения пероксидов является образование донорно-акцепторного комплекса пероксид – мономер, в котором пероксид за счёт гетероатома является акцептором электронов, а мономер – электронодонором.
3. Ускоряющее действие мономеров возрастает с увеличением их электронодонорной способности и увеличением электроноакцепторных свойств пероксида.
4. В результате реакции комплексообразования электронная плотность на пероксидной связи возрастает, при этом пероксидная связь ослабляется и вероятность её гомолитического разрыва с образованием оксирадикалов увеличивается.
5. В присутствии кремний-, германий- и оловоорганических пероксидов бутилметакрилат и стирол полимеризуются с гораздо большей скоростью, чем при термополимеризации. При этом содержание остаточного мономера в полимере ничтожно мало.



SUMMARY

V.V. Gorbatov, E.Y. Morozova, Y.V. Rudaya, R.I. Lukashov

THERMAL STABILITY EOP OF THE SILICONE SUBGROUP IN POLYMERIZING ENVIRONMENTS

The investigation of element-organic peroxides (EOP) of the silicone subgroup thermal decomposition, initiating polymerization radical reactions of non-limited compounds in the polymerizing environments; kinetic parameters are studied as well as the mechanisms of the given process. Polymerizing monomers are found out to accelerate thermal decomposition of the silicon-, germanium- and tin-organic peroxides; at the same time the formation of donor-acceptor complex of peroxide – monomer is the initial stage of this process. In the final part of this work increase in speed and degree of styrene and butylmethacrylate polymerization in the presence of EOP silicone subgroup is shown.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горбатов, В.В. Термораспад кремнийорганических пероксидов в присутствии алкил-N-фенилкарбаматов / В.В.Горбатов, Р.И.Лукашов // Вестник фармации. – 2008. - №2. – С. 89-99.
2. Александров, Ю.А. Взаимодействие элементоорганических пероксидов с аминами / Ю.А.Александров, В.В.Горбатов, Н.В.Яблокова // Доклады АН СССР. – 1980. - №3. – С. 623-626.
3. Александров, Ю.А. Элементоорганические пероксидные инициаторы / Ю.А.Александров, Б.В.Сульдин, С.И.Кокурина // Труды по химии и химической технологии. Горький. – 1965. - №3. – С. 228-231.
4. Органические растворители / А.Вайсберг [и др.]. – М: ИЛ, 1958. – 549 с.
5. Александров, Ю.А. Термическое разложение элементоорганических пероксидов / Ю.А.Александров, Б.В.Сульдин // Труды по химии и химической технологии. Горький. – 1965. - №1. – С.21-24.
6. Александров, Ю.А. Термическое разложение оловоорганических пероксидов / Ю.А.Александров, Б.В.Сульдин, С.И.Кокурина // Журнал общей химии. – 1966. – Т.36. – С. 2198-2202.
7. Горбатов, В.В. Разложение кремнийорганических пероксидов в присутствии олефинов / В.В.Горбатов, Н.В.Яблокова, Ю.А.Александров // Химия элементоорганических соединений. Горький. – 1976. - №4. – С.59-61.
8. Денисов, Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е.Т.Денисов. М: Высшая школа, 1978. – С. 136-139.

Поступила 18.11.2008 г.

\*\*\*\*\*